

Abstract

5

The present invention relates to a process for preparing optionally alkyl-substituted 1,4-butanediol by two-stage catalytic hydrogenation in the gas phase of C₄-dicarboxylic acids and/or of derivatives thereof having the following steps:

- 10 a) introducing a gas stream of a C₄-dicarboxylic acid or of a derivative thereof at from 200 to 300°C and from 2 to 60 bar into a first reactor and catalytically hydrogenating it in the gas phase to a product which contains mainly optionally alkyl-substituted γ -butyrolactone;
- 15 b) removing succinic anhydride from the product obtained in step a), preferably to a residual level of from < about 0.3 to 0.2% by weight;
- c) introducing the product stream obtained in step b) into a second reactor at a temperature of from 150°C to 240°C and a pressure of from 15 to 100 bar and
20 catalytically hydrogenating it in the gas phase to optionally alkyl-substituted 1,4-butanediol;
- d) removing the desired product from intermediates, by-products and any unconverted reactants;
- 25 e) optionally recycling unconverted intermediates into one or both hydrogenation stages,

said hydrogenation stages each using a catalyst which comprises $\leq 95\%$ by weight, preferably from 5 to 95% by weight, in particular from 10 to 80% by weight, of CuO, and $\geq 5\%$ by weight, preferably from 5 to 95% by weight, in particular from
30

- 34 -

20 to 90% by weight, of an oxidic support, and said second reactor having a higher pressure than said first reactor.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104175 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 29/149**,
31/20

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/06100**

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juni 2003 (11.06.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 929.1 11. Juni 2002 (11.06.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HESSE, Michael**
[DE/DE]; Weinbietstrasse 10, 67549 Worms (DE).
SCHLITZER, Stephan [DE/DE]; Mainstrasse 2, 67117
Limburgerhof (DE). **BORCHERT, Holger** [DE/DE]; Am

Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE). **SCHUBERT, Markus**
[DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen
(DE). **RÖSCH, Markus** [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse
115a, 55276 Oppenheim (DE). **BOTTKE, Nils** [DE/DE];
Werderstrasse 12, 68165 Mannheim (DE). **FISCHER,**
Rolf-Hartmuth [DE/DE]; Bergstrasse 98, 69121 Heidel-
berg (DE). **WECK, Alexander** [DE/DE]; Buttstaedter-
strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). **WINDECKER,**
Gunther [DE/DE]; Von-Sturmfeeder-Strasse 7, 67067
Ludwigshafen (DE). **HEYDRICH, Gunnar** [DE/DE];
Kirchenstrasse 43, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TWO-STAGE METHOD FOR PRODUCING BUTANE DIOL WITH INTERMEDIATE SEPARATION OF SUCCINIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: ZWEISTUFIGES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BUTANDIOL MIT ZWISCHENABTRENNUNG VON BERNSTEINSÄUREANHYDRID

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing optionally alkyl substituted 1,4 butane diol by the two-stage catalytic hydrogenation of C₄ dicarboxylic acids and/or their derivatives in the gaseous phase. Said method comprises the following steps: (a) introduction of a gaseous stream of a C₄ dicarboxylic acid or a derivative thereof at between 200 and 300 °C and between 2 and 60 bar into a first reactor and a catalytic gaseous phase hydrogenation to form a product containing γ-butyrolactone that is optionally alkyl-substituted; (b) separation of succinic anhydride from the product obtained in step (a), preferably to achieve a residual content of < approx. 0.3 to 0.2 wt. %, (c) introduction of the product stream obtained in step (b) into a second reactor at a temperature of between 150 °C and 240 °C and pressure of between 15 and 100 bar and a catalytic gaseous phase hydrogenation to obtain optionally alkyl-substituted 1,4-butane diol; (d) separation of the desired product from the intermediate products, by-products and optionally the non-converted educt; (e) optional return of the non-converted intermediate products to one or both hydrogenation stages, whereby a respective catalyst containing = 95 wt. %, preferably 5 to 95 wt. % and in particular 10 to 80 wt. % CuO and = 5 wt. %, preferably 5 to 95 wt. % and in particular 20 to 90 wt. % of an oxidic support, is used in both hydrogenation stages and in the second reactor a higher pressure prevails than in the first reactor.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituierten 1,4-Butandiol durch zweistufige katalytische Hydrierung in der Gasphase von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten mit den folgenden Schritten: (a) Einführen eines Gasstroms einer C₄-Dicarbonsäure oder eines Derivates davon bei 200 bis 300°C und 2 bis 60 bar in einen ersten Reaktor und katalytische Gasphasenhydrierung zu einem hauptsächlich gegebenenfalls alkylsubstituiertes γ-Butyrolacton enthaltenden Produkt; (b) Abtrennen von Bernsteinsäureanhydrid von dem in Schritt (a) erhaltenen Produkt, vorzugsweise auf einen Restgehalt von < etwa 0,3 bis 0,2 Gew.-%, (c) Einführen des in Schritt (b) erhaltenen Produktstroms in einen zweiten Reaktor bei einer Temperatur von 150°C bis 240°C und eine Druck von 15 bis 100 bar und katalytische Gasphasenhydrierung zu gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol; (d) Abtrennen des gewünschten Produkts von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und gegebenenfalls nicht umgesetztem Edukt; (e) gegebenenfalls Rückführen nicht umgesetzten Zwischenprodukte in eine oder beide Hydrierstufen, wobei in beiden Hydrierstufen jeweils ein Katalysator verwendet wird, der ≤ 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% CuO und ≥ 5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-%

VO 03/104175 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.